

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 SEP 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 55 830.6

Anmeldetag:

26. November 2003

Anmelder/Inhaber:

Röhm GmbH & Co KG, 64293 Darmstadt/DE

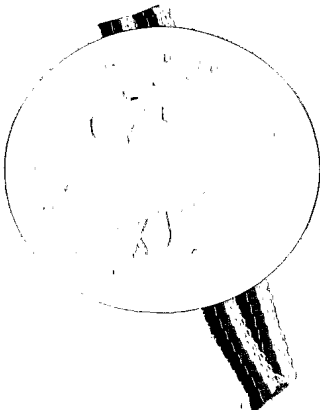
Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Glycerincarbonat-
methacrylat

IPC:

C 07 D 317/36

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 14. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Sieck

Verfahren zur Herstellung von Glycerincarbonatmethacrylat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycerincarbonatmethacrylat in Gegenwart von Metall-Chelat-Katalysatoren vom Typ Metallion-1,3-Diketonat, insbesondere Zirkonacetylacetonat.

In der Lackindustrie ist (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat (Glycerincarbonatmethacrylat) ein viel verwendeter Vernetzer. Es sind verschiedene Herstellverfahren für Glycerincarbonatmethacrylat bekannt.

In JP 2001018729 wird Glycerincarbonat mit Acrylsäurechlorid umgesetzt. Die anfallenden Chlorid-Abfälle stellen eine große Umweltbelastung dar. In WO 2000031195 wird Glycidylmethacrylat mit CO_2 umgesetzt. Dieses Verfahren wird unter hohem Druck durchgeführt. Die dafür notwendige Vorrichtung ist aufwendig und teuer. In DE 3937116 wird ein cyclocarbonathaltiger Alkohol mit einer Carbonsäure bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines sauren Katalysators umgesetzt. Das gewünschte Produkt wird nach Destillation in einer Reinheit von 75,5% erhalten. Die Ausbeute variiert in Abhängigkeit von der verwendeten Säure zwischen 25,5 und 83%. Mit der hier erzielten Reinheit von nur 75,5% kann das Produkt in vielen Anwendungen nicht verwendet werden.

Aufgabe der Erfindung war es Glycerincarbonatmethacrylat in hoher Reinheit und mit hohen Ausbeuten herzustellen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, bei dem Methylmethacrylat in Gegenwart eines Metall-Chelat-Katalysators vom Typ Metallion-1,3-Diketonat, insbesondere Zirkonacetylacetonat mit Glycerincarbonat umgeestert wird.

Überraschend wurde gefunden, dass durch den Einsatz von Zirkonacetylacetonat als Katalysator unter sehr milden Bedingungen gearbeitet werden kann. Die Umesterung in Gegenwart von Zirkonacetylacetonat erfolgt bei 50-80°C, bevorzugt bei 70°C.

Zirkonacetylacetonat wird bevorzugt in Mengen von 0,1-5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0-3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ansatzes, eingesetzt.

Als Katalysator können neben Zirkonacetylacetonat auch andere Metall-1,3-Diketonate, wie z.B. Lithium- oder Zink-1,3-Diketonate oder 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion verwendet werden.

Es wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Reaktionsführung ein niedriger Vernetzergehalt erzielt wird. Ein niedriger Vernetzergehalt wirkt sich in Anwendungen dadurch aus, dass verbesserte mechanische Eigenschaften bei der Copolymerisation mit anderen monofunktionellen Monomeren erzielt werden. Das Material ist weniger spröde. Als Vernetzer werden Glycerindimethacrylat und Glycerintrimethacrylat beobachtet. Vorzugsweise wird im Produkt ein Gehalt von weniger als 5-Gew.-%, besonders bevorzugt von weniger als 3 Gew.-%, Vernetzer beobachtet.

Außerdem wurde gefunden, dass das Produkt mit hohen Ausbeuten und in hoher Reinheit hergestellt werden kann. Es werden Ausbeuten über 80% erzielt, mit Reinheiten des Produktes von ca. 90%. Durch die erzielten Reinheiten kann auf eine aufwendige destillative Reinigung verzichtet werden. Das Monomer besitzt einen hohen Siedepunkt und ist daher nur im Hochvakuum abtrennbar. Es entfällt eine aufwendige Destillationsapparatur und die Gefahr der Polymerisation durch die hohe thermische Belastung, was bei diesem Monomer häufig beobachtet wird.

Glycerincarbonatmethacrylat kann als funktionelles Monomer in Copolymerisaten von Lacken und Klebstoffen verwendet werden, mit dem eine nachträgliche, polymeranaloge Reaktion, unter anderem die Vernetzung mit difunktionellen Aminen in einer Lackformulierung, möglich wird. Außerdem kann es in Batterie-Elektrolyten, Extrusionsharzen und zur Metallextraktion verwendet werden.

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

118 g (1,0 mol) Glycerincarbonat werden mit 600 g (6,0 mol) Methylmethacrylat und 0,14 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (Tempol) in einem Rundkolben mit Destillationsapparatur erwärmt. Eventuell vorhandenes Wasser wird azeotrop mit Methylmethacrylat abdestilliert. Anschließend wird die Mischung leicht abgekühlt. 18,0 g Zirkonacetylacetonat und die dem Azeotropdestillat äquivalente Menge Methylmethacrylat werden der Mischung zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Die Alkoholyse wird bei 70°C Kopftemperatur begonnen. Gegen Ende der Reaktion erhöht sie sich auf 100°C.

Nach Ende der Alkoholyse wird die Mischung abgekühlt und der Katalysator Zirkonacetylacetonat mit verdünnter Phosphorsäure gefällt. Anschließend wird die Suspension über einen Druckfilter gegeben und das Filtrat abgetrennt.

Zur Abtrennung des Glycerincarbonats wird das Filtrat im Scheidetrichter mit einer verdünnten NaCl Lösung ausgeschüttelt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 70°C und 200-10 mbar entgast.

Die Ausbeute beträgt 80,6%. Die Reinheit des Produktes 91,4%.

Versuchsnummer: B1

Beispiel 2

236 g (2,0 mol) Glycerincarbonat werden mit 1200 g (12,0 mol) Methylmethacrylat und 0,29 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (Tempol) in einem Rundkolben mit Destillationsapparatur erwärmt. Eventuell vorhandenes Wasser wird azeotrop mit Methylmethacrylat abdestilliert. Anschließend wird die Mischung leicht abgekühlt. 28,7 g Zirkonacetylacetonat und die dem Azeotropdestillat äquivalente Menge Methylmethacrylat werden der Mischung zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Die Alkoholyse wird bei 70°C Kopftemperatur begonnen. Gegen Ende der Reaktion erhöht sie sich auf 100°C.

Nach Ende der Alkoholyse wird die Mischung abgekühlt und der Katalysator Zirkonacetylacetonat mit verdünnter Phosphorsäure gefällt. Anschließend wird die Suspension über einen Druckfilter gegeben und das Filtrat abgetrennt.

Zur Abtrennung des Glycerincarbonats wird das Filtrat im Scheidetrichter mit verdünnter NaCl Lösung ausgeschüttelt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 70°C und 200-10 mbar entgast.

Die Ausbeute beträgt 87,4%. Die Reinheit des Produktes 89,7%.

Versuchsnummer: B2

Vergleichsbeispiel 1

Isopropyltitanat

236 g (2,0 mol) Glycerincarbonat werden mit 600 g (6,0 mol) Methylmethacrylat und 0,14 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (Tempol) in einem Rundkolben mit Destillationsapparatur erwärmt. Eventuell vorhandenes Wasser wird azeotrop mit Methylmethacrylat abdestilliert. Anschließend wird die Mischung leicht abgekühlt. 8,4 g Isopropyltitanat und die dem Azeotropdestillat äquivalente Menge Methylmethacrylat werden der Mischung zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Die Alkoholyse wird bei 70°C Kopftemperatur begonnen. Die Reaktion ist aber sehr träge und wird deshalb nach 3 Stunden abgebrochen und überschüssiges Methylmethacrylat (MMA) abdestilliert. Der Rohester wird analytisch untersucht.

Versuchsnummer: V1

Vergleichsbeispiel 2

Diethylzinnoxid

118 g (1,0 mol) Glycerincarbonat werden mit 600 g (6,0 mol) Methylmethacrylat und 0,14 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (Tempol) in einem Rundkolben mit Destillationsapparatur erwärmt. Eventuell vorhandenes Wasser wird azeotrop mit Methylmethacrylat abdestilliert. Anschließend wird die Mischung leicht abgekühlt. 14,4 g Diethylzinnoxid und die dem Azeotropdestillat äquivalente Menge Methylmethacrylat werden der Mischung zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Die Reaktion startet aber nicht, es bildet sich kein Methanol und der Versuch wird abgebrochen.

Versuchsnummer: V2

Vergleichsbeispiel 3

LiOH/CaO

118 g (1,0 mol) Glycerincarbonat werden mit 600 g (6,0 mol) Methylmethacrylat und 0,14 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (Tempol) in einem Rundkolben mit Destillationsapparatur erwärmt. Eventuell vorhandenes Wasser wird azeotrop mit Methylmethacrylat abdestilliert. Anschließend wird die Mischung leicht abgekühlt. 4,0 g LiOH, 10,4 g CaO und die dem Azeotropdestillat äquivalente Menge Methylmethacrylat werden der Mischung zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Die Alkoholyse wird bei 70 °C Kopftemperatur begonnen. Gegen Ende der Reaktion erhöht sie sich auf 100 °C.

Anschließend wird der Ansatz abgekühlt, über einen Druckfilter gegeben und das Filtrat abgetrennt. Zur Abtrennung des Glycerincarbonats wird das Filtrat im Scheidetrichter mit verdünnter NaCl Lösung ausgeschüttelt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 70°C und 200-10 mbar entgast.

Die Ausbeute beträgt 79,6%. Die Reinheit des Produktes 52,7%.

Versuchsnummer: V3

Vergleichsbeispiel 4

Lithiummethyllat

118 g (1,0 mol) Glycerincarbonat werden mit 600 g (6,0 mol) Methylmethacrylat und 0,14 g 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (Tempol) in einem Rundkolben mit Destillationsapparatur erwärmt. Eventuell vorhandenes Wasser wird azeotrop mit Methylmethacrylat abdestilliert. Anschließend wird die Mischung leicht abgekühlt. 14,4 g Lithiummethyllat und die dem Azeotropdestillat äquivalente Menge Methylmethacrylat werden der Mischung zugefügt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Die Alkoholyse wird bei 70 °C Kopftemperatur begonnen. Gegen Ende der Reaktion erhöht sie sich diese auf 100 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges MMA abdestilliert. Der Rohester wird filtriert und anschließend analytisch untersucht.

Versuchsnummer: V4

Die Versuchsergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Versuch	Katalysator <u>Menge auf Ansatz in %</u>	Rohester (MMA haltig)				Polytest in MeOH	Monomer rein				GC : *
		GC : *									
		<u>Alkohol</u> FI %	Produkt FI %	<u>HS1</u> FI %	HS2 FI %		<u>Ausbeute</u> % d. Th.	<u>Alkohol</u> FI %	Produkt FI %	<u>HS1</u> FI %	
B1	Zirkon acetylacetonat 2,5	8,2	70,1	0,8	0,6	klar	80,6	0,9	91,4	0,9	0,9
B2	Zirkon acetylacetonat 2,0	8,1	72,7	0,9	0,9	klar	87,4	0,8	89,7	1,0	1,3
V1	Isopropyltitanat 1,0	90,7	6,5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
V2	Dioktylzinnoxid# 2,0	n.b.	n.b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
V3	LiOH/CaO 2,0	7,5	49,5	12	25	klar	79,6	0,3	52,7	12,3	27,3
V4	Lithiummethy/lat 2,5	2,2	68,9	1,6	20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

Legende:

GC: weitere Peaks nicht
berücksichtigt

HS 1 Glycerindimethacrylat

HS 2 Glycerintrimethacrylat

kein Umsatz

n. b. nicht bestimmt

*

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass Methylmethacrylat in Gegenwart eines Metall-Chelat-Katalysators vom Typ Metallion-1,3-Diketonat mit Glycerincarbonat umgeestert wird.
2. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Zirkonacetylacetonat ist.
3. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung bei 50-80°C erfolgt.
4. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterung bei 70°C erfolgt.
5. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass Zirkonacetylacetonat in Mengen von 0,1-5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ansatzes, eingesetzt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass Zirkonacetylacetonat in Mengen von 1,0-3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ansatzes, eingesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass der während der Herstellung gebildete Vernetzergehalt weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-% beträgt.
8. Verwendung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat hergestellt gemäß Anspruch 1 als Vernetzer in Klebstoffen und Lacken.
9. Verwendung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat hergestellt gemäß Anspruch 1 als Batterie-Elektrolyt.
10. Verwendung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat hergestellt gemäß Anspruch 1 in Extrusionsharzen.
11. Verwendung von (2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat hergestellt gemäß Anspruch 1 zur Metallextraktion.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycerincarbonatmethacrylat in Gegenwart von Metall-Chelat-Katalysatoren vom Typ Metallion-1,3-Diketonat.